

PCT/JP2004/004849

18. 5. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   4 月   4 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 0 1 5 6 7  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 1 0 1 5 6 7 ]

REC'D 10 JUN 2004

WIPO                      PCT

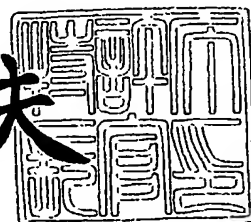
出      願      人            旭化成ケミカルズ株式会社  
Applicant(s):

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   4 月 2 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 5 6 6 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 X1030510

【提出日】 平成15年 4月 4日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 2/16

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県守山市小島町 5 1 5 番地 旭化成株式会社内

    【氏名】 大橋 正寛

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県守山市小島町 5 1 5 番地 旭化成株式会社内

    【氏名】 近藤 孝彦

【特許出願人】

    【識別番号】 000000033

    【氏名又は名称】 旭化成株式会社

    【代表者】 蛭田 史郎

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 011187

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリオレフィン微多孔膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエチレンとポリプロピレンとを必須成分として含み、二層以上の積層フィルムからなるポリオレフィン微多孔膜であって、少なくとも片側の表面層におけるポリプロピレンの混合比率が 50 重量%を越え 95 重量%以下であり、かつ膜全体におけるポリエチレンの含有率が 50 重量%以上 95 重量%以下であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 2】 少なくとも一層はポリエチレン単層膜であることを特徴とする請求項 1 記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 3】 積層フィルムが三層であることを特徴とする請求項 1、2 いずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 4】 請求項 1、2、3 いずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜からなるリチウムイオン電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリオレフィン微多孔膜、特にリチウムイオン電池用セパレータに好適なポリオレフィン微多孔膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、リチウムイオン電池は、携帯電話、ノート型パーソナルコンピュータ等の小型電子機器用途として使用されている一方で、電気自動車、小型バイクへの応用も図られている。その用途で用いられるリチウムイオン電池は、大型でかつ高エネルギー容量となるため、さらに高い安全性が必要となってくる。それに伴い、例えば電池の異常発熱を想定した高温時にもさらに安全性を保つことができるリチウムイオン電池用セパレータが求められている。

従来、リチウムイオン電池用セパレータには、ポリエチレン微多孔膜が使用されている。ポリエチレンが使用されるのは、透過性に優れているとともに、電池

の安全性確保のために、130℃から150℃でポリマーを溶融させて連通孔を閉塞させ、電流をシャットダウンさせるのに適しているからである。シャットダウンとは、微多孔膜の孔が溶融した樹脂によって閉塞され、膜の電気抵抗が増大することにより、リチウムイオンの流れを遮断する現象である。電池セパレータとして使用する場合、シャットダウン温度ができるだけ低いことが望ましい。

#### 【0003】

さらにセパレータの機能として、孔閉塞後もフィルム形状を維持し、電極間の絶縁を保持する必要もある。しかしながら、従来のポリエチレンセパレータは結晶融解後、強度が急激に低下するため、電極間の導通を生じさせ、電池の安全性を維持することが困難となる。そのため、高温時の膜強度の向上が課題となる。

従来から、ポリエチレンセパレータの破膜温度を高くする試みとして、ポリエチレン微多孔膜とポリプロピレン微多孔膜を積層する試みが多数行われている。

#### 【0004】

特許文献1には、ポリエチレンとポリプロピレンを必須成分として含む積層膜について開示されている。この特許では、シャットダウン温度を、多孔質フィルムの延伸方向の長さが一定になるように2辺を固定し、所定の温度で15分間維持して、室温にて電気抵抗を測定することにより求めている。しかしながら、異常時の発熱による電池の温度上昇は非常に速いので、実際電池セパレータとして用いた場合、膜全体におけるポリエチレンの含有率が2重量%以上40重量%以下であるため、孔の閉塞が遅くなり、シャットダウン温度が十分低いとはいえないものであった。また低温領域での一軸延伸を行う延伸開孔法によって作製された微多孔膜であるため、延伸方向に裂けやすく、特に大型のリチウムイオン電池では生産性が低下し、実用上好ましくない。

#### 【0005】

特許文献2には、融点が158℃以上のポリオレフィン系多孔質層と融点が110℃から150℃のポリオレフィン系多孔質層を積層したセパレータについて開示されている。この特許は、融点が158℃以上のポリオレフィン系多孔質層を構成するポリオレフィンがポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン1、ポリ3-メチルブテン-1及びこれらの共重合体もしくはブレンド物であるため、高

耐熱性を達成している。しかしながら、この層の透過性を向上させるためには、膜強度との両立が困難なものであった。

#### 【0006】

特許文献3には、ポリエチレンとポリプロピレンとをブレンドした微多孔膜を積層したセパレータについて開示されている。この特許は、各微多孔膜を配置した後、融点以下の温度で加熱することにより作製しているため、特に薄膜を作製する場合には、各微多孔膜を薄く作製する必要があり膜破断などが多発する恐れがあり、また別々に製膜するため生産性が悪く、コストも高くなる。また、中間層もポリエチレンとポリプロピレンとをブレンドした微多孔膜であるため、透過性を向上させることが困難で、電池特性として劣るものとなり、シャットダウン温度も十分とはいえない。

#### 【0007】

シャットダウン温度を低くする試みとして、特許文献4には、ポリエチレンとポリプロピレンを必須成分とする微多孔膜とポリエチレン微多孔膜を積層一体化したポリオレフィン製微多孔膜について開示されている。この特許は低シャットダウン温度と常温での高強度化を両立し、しかも透過性に優れている。しかしながら、大型のリチウムイオン電池における異常時の発熱を抑えるには、ポリエチレンとポリプロピレンを必須成分とする微多孔膜におけるポリプロピレン含量について十分なものが開示されていないため、高温時の膜強度が不十分である。そのため、さらなる改良が求められていた。

#### 【0008】

##### 【特許文献1】

特許第3352801号公報

##### 【特許文献2】

特許第2625798号公報

##### 【特許文献3】

特開平9-259857号公報

##### 【特許文献4】

特開2002-321323号公報

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ポリエチレンとポリプロピレンとを必須成分として含み、二層以上の積層フィルムからなるポリオレフィン微多孔膜において、透過性に優れ、シャットダウン温度が低く、高温時の膜強度も高く、安全性に優れたリチウムイオン電池用セパレータに好適なポリオレフィン微多孔膜を提供することである。

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ポリエチレンとポリプロピレンとを必須成分として含み、二層以上の積層フィルムからなるポリオレフィン微多孔膜について鋭意研究を重ねた結果、少なくとも片側の表面層におけるポリプロピレン混合比率を調節することにより、上記課題を解決することを見いだし、本発明を完成するに至った。

## 【0011】

すなわち本発明は、

(1) ポリエチレンとポリプロピレンとを必須成分として含み、二層以上の積層フィルムからなるポリオレフィン微多孔膜であって、少なくとも片側の表面層におけるポリプロピレンの混合比率が50重量%を越え95重量%以下であり、かつ膜全体におけるポリエチレンの含有率が50重量%以上95重量%以下であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜、

(2) 少なくとも一層はポリエチレン単層膜であることを特徴とする前記(1)記載のポリオレフィン微多孔膜、

(3) 積層フィルムが三層であることを特徴とする前記(1)、(2)いずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜、

(4) 前記(1)、(2)、(3)いずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜からなるリチウムイオン電池用セパレータ、  
に関する。

## 【0012】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明のポリオレフィン微多孔膜、およびその製造方法を説明する。

本発明は二層以上の積層フィルムからなるポリオレフィン微多孔膜であるが、好ましくは三層であり、生産性の観点から、表面層の二層が同一で、中間層が異なる二種三層構造がより好ましい。

#### 【0013】

少なくとも片側の表面層におけるポリプロピレンの混合比率は、透過性、高温時の膜強度、高温保存特性の観点から、50重量%を越え95重量%以下であることが必要である。さらに、少なくとも片側の表面層におけるポリプロピレンの混合比率は、55重量%を越え90重量%以下であることが好ましい。50重量%以下では十分な高温時の膜強度が得られず、95重量%を越えると透過性が悪くなり、シャットダウン温度も高くなる。また、この層は高温保存特性の観点から、電池セパレータとして電池に組み込んだ場合に、正極と対向させることが好ましいため、少なくとも片側の表面層におけるポリプロピレンの混合比率を請求項1の範囲に調節することが必要である。

#### 【0014】

膜全体におけるポリエチレンの含有率は、透過性、低シャットダウン温度の観点から、50重量%以上95重量%以下が好ましく、より好ましくは60重量%以上90重量%以下である。

透過性、低シャットダウン温度の観点から、少なくとも一層はポリエチレン単層膜であることが好ましい。ポリエチレン単層膜というのは、使用するポリオレフィンがポリエチレンのみである微多孔膜を意味し、本発明で使用するポリエチレンとしては、高密度、中密度または低密度ポリエチレンを、一種類あるいは二種類以上を混合して使用できる。膜強度の観点から、超高分子量ポリエチレンが好ましい。また本発明の効果を損なわない範囲で、ホモポリマー、コポリマー、あるいはグラフトポリマーなども使用できる。

#### 【0015】

本発明で使用するポリプロピレンとしては、種類が限定されるものでなく、アイソタクチックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレンなどを使用できる。好ましくは90重量%以上のアイソタクチックインデックスを有するポリプロ

ピレンが挙げられる。

さらに本発明の効果を損なわない範囲で、ポリエチレン、ポリプロピレンには酸化防止剤、核剤などの添加剤を適量添加してもよい。

積層フィルムとは、共押出法等によりフィルム状の微多孔膜が積層されたものをいう。

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、例えばポリオレフィンと可塑剤を溶融混練、押出成形し、延伸、可塑剤の抽出、熱処理を行うことによって製造される。

#### 【0016】

溶融混練は、例えばヘンシェルミキサー、タンブラーブレンダーなどでポリオレフィンを混合後、一軸押出機や二軸押出機などを用いる方法が挙げられる。溶融混練の温度は160℃以上300℃以下が好ましい。ポリオレフィンと可塑剤との混練は、上記ヘンシェルミキサーなどで原料ポリマーと混合しても良く、溶融混練時に押出機に直接フィードしても良い。可塑剤は、ポリエチレンおよびポリプロピレンと混合した際に、その融点以上において均一に相溶することのできる有機化合物が望ましい。このような可塑剤として、例えば流動パラフィンやパラフィンワックスなどの炭化水素類、ジオクチルフタレート、ジヘプチルフタレートなどが挙げられる。可塑剤の溶融混練される全混合物中に占める割合は、20重量%以上80重量%以下が好ましい。押出成形は、スリットダイやTダイなどのシートダイから押出し、キャストロールなどで冷却することによりゲルシートを得る。各層を構成するゲルシートは、それぞれの押出機から各々のゲルシートを一体化させて一つのダイで押出する共押出法、ゲルシートをそれぞれ押出して、それらを重ね合わせて熱融着する方法のいずれでも作製できる。本発明では生産性の観点から共押出法が好ましい。

#### 【0017】

延伸は例えば同時二軸延伸、逐次二軸延伸が挙げられる。延伸温度は、好ましくは100℃以上から135℃以下である。延伸倍率は、好ましくは面積倍率で3倍以上から200倍以下である。膜強度の観点で延伸倍率は3倍以上、延伸性の観点で200倍以下が好ましい。

#### 【0018】



可塑剤の抽出は抽出溶媒に浸漬することにより行い、その後膜を十分乾燥させる。抽出溶媒は、ポリエチレンおよびポリプロピレンに対して貧溶媒であり、かつ可塑剤に対しては良溶媒であり、沸点がポリエチレンおよびポリプロピレンの融点よりも低いことが望ましい。このような抽出溶媒として、例えば塩化メチレンなどの塩素系溶剤、ハイドロフロロエーテルやハイドロフロロカーボンなどのフッ素系有機溶剤、メチルエチルケトンなどのケトン類、ヘキサンなどの低沸点炭化水素が挙げられる。特に塩化メチレンが好ましい。また抽出後に、膜厚、透気度の調整のため必要に応じて延伸を加えてもよい。

#### 【0019】

熱処理は、高温雰囲気下での膜収縮を低減するために、例えばテンターにより 100℃以上からポリエチレンの融点以下の温度範囲で収縮応力を緩和させることにより行う。

上記のように作製したポリオレフィン微多孔膜は、各層とも孔が三次元的に入り組んでいる三次元網目構造をとっており、その三次元網目構造が各層でつながっている。これは走査型電子顕微鏡で断面を観察することにより確認できる。そのため、本発明のポリオレフィン微多孔膜は透過性に優れている。

#### 【0020】

本発明のポリオレフィン微多孔膜は好ましくは以下の膜物性を示す。

(1) 全体の膜厚は 5  $\mu\text{m}$  以上 60  $\mu\text{m}$  以下、より好ましくは 10  $\mu\text{m}$  以上 50  $\mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは 10  $\mu\text{m}$  以上 25  $\mu\text{m}$  以下、最も好ましくは 10  $\mu\text{m}$  以上 20  $\mu\text{m}$  以下である。電池の絶縁不良の点から、膜厚は 5  $\mu\text{m}$  以上、電池容量確保の点から、60  $\mu\text{m}$  以下が好ましい。

(2) ポリプロピレンの混合比率が 50 重量%を越え 95 重量%以下である層の膜厚の割合は、全体の膜厚の 1.5%以上 35%以下、より好ましくは 5%以上 20%以下、さらに好ましくは 5%以上 10%以下である。高温時の膜形状維持の点から、1.5%以上、透過性の点から、35%以下が好ましい。

#### 【0021】

(3) 気孔率は 20%より大きく 80%未満、より好ましくは 30%より大きく 50%未満である。透過性の点で、気孔率は 20%より大きいことが好ましく、

機械強度の点で、80%未満が好ましい。

(4) 透気度は50秒/100cc/20 $\mu$ m以上1000秒/100cc/20 $\mu$ m以下、より好ましくは200秒/100cc/20 $\mu$ m以上800秒/100cc/20 $\mu$ m以下である。機械強度の観点で、透気度は50秒/100cc/20 $\mu$ m以上、電池のサイクル特性、レート特性の観点で、透気度は1000秒/100cc/20 $\mu$ m以下が好ましい。

(5) 高速昇温時のシャットダウン温度は150℃未満である。

#### 【0022】

(6) 高温突刺強度は0.005N/ $\mu$ m以上である。高温突刺強度が0.005N/ $\mu$ m未満では、高温時の膜形状を維持できない。

本発明のポリエチレン微多孔膜は、透過性に優れ、シャットダウン温度が低く、高温時の膜強度が高い上に、驚くべきことに、電池セパレータとして電池に組み込んだ場合の高温保存特性にも優れていた。この理由は定かではないが、おそらく膜全体におけるポリエチレンの含有率が高いために、透過性に優れ、シャットダウン温度が低くなり、表面層のポリプロピレン層の割合が多いために、高温時の膜強度が高く、高温保存時の副反応が抑えられて高温保存特性も改善したものと考えられる。

(7) 高温保存特性は60℃、7日間保存したときの容量維持率から求める。高温保存特性は70%以上である。高温保存特性が70%未満では、高温時の電池特性が低下する。

#### 【0023】

次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。実施例において示される試験方法は次の通りである。

(1) ポリエチレンの含有率 (%)

各層のポリエチレンとポリプロピレンの混合比率と、各層の押出量から計算した。

(2) 全体の膜厚 ( $\mu$ m)

ダイヤルゲージ(尾崎製作所:「PEACOCK No. 25」(商標))にて測定した。

(3) ポリプロピレンの混合比率が50重量%以上95重量%以下である層の膜厚の割合 (%)

この層を剥離させて、膜厚を測定した。この膜厚の全体の膜厚に対する比率から、割合を算出した。

【0024】

(4) 気孔率 (%)

20cm角のサンプルをとり、その体積と質量から次式を用いて計算した。

$$\text{気孔率 (\%)} = (\text{体積 (cm}^3\text{)} - \text{質量 (g)} / \text{ポリマー組成物の密度}) / \text{体積 (cm}^3\text{)} \times 100$$

(5) 透気度 (秒)

JIS P-8117に準拠し、ガーレー式透気度計 (東洋精器 (株) 製、「G-B2」商標) で測定した。

【0025】

(6) 高速昇温時のシャットダウン温度 (°C)

図1に高速昇温時のシャットダウン温度の測定装置の概略図を示す。厚さ10 $\mu$ mのニッケル箔を2枚 (A、B) 用意し、一方のニッケル箔Aをスライドガラス上に、縦10mm、横10mmの正方形部分を残して「テフロン (登録商標)」テープ (図の斜線部分) でマスキングすると共に固定した (図2)。電解液として1mol/リットルのホウフッ化リチウム溶液 (溶媒: プロピレンカーボネート/エチレンカーボネート/ $\gamma$ -ブチラクトン=1/1/2) を用いた。熱電対を繋いだセラミックスプレート上に、別のニッケル箔Bを載せ、この上に上記電解液で3時間浸漬させた測定試料の微多孔膜を置き、その上からニッケル箔Aを貼りつけたスライドガラスを載せ、更にシリコンゴムを載せた。これをホットプレート上にセットした後、油圧プレス機で1.5MPaの圧力をかけた状態で、温度は25°Cから200°Cまで15°C/minの速度で昇温した。この際のインピーダンス変化をLCRメーターで交流1V、1kHzの条件下で測定した。この測定において、インピーダンスが1000 $\Omega$ に達した時点の温度をシャットダウン温度とした。

【0026】

(7) 高温突刺強度 ( $\text{N}/\mu\text{m}$ )

微多孔膜を内径 13 mm、外径 25 mm のステンレス製ワッシャー 2 枚で挟み込み、周囲 3 点をクリップで止めた後、160℃のシリコンオイル（信越化学工業：KF-96-10CS）に浸漬した。1 分後にカトーテック製ハンディー圧縮試験器「KES-G5」（商標）を用いて、針先端の曲率半径 0.5 mm、突き刺し速度 2 mm/sec の条件で突刺試験を行い、最大突刺荷重 (N) を測定した。測定値に 1/膜厚 ( $\mu\text{m}$ ) を乗じることによって高温突刺強度 ( $\text{N}/\mu\text{m}$ ) とした。

## 【0027】

## (8) 高温保存特性 (%)

## (a) 正極の作製

正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物  $\text{LiCoO}_2$  を 92.2 重量%、導電材としてリン片グラファイトとアセチレンブラックをそれぞれ 2.3 重量%、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF) 3.2 重量% を N-メチルピロリドン (NMP) 中に分散させてスラリーを調整する。このスラリーを正極集電体となる厚さ 20  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔の片面にダイコーターで塗布し、130℃で 3 分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形する。このとき、正極の活物質塗布量は 250  $\text{g}/\text{m}^2$ 、活物質嵩密度は 3.00  $\text{g}/\text{cm}^3$  になるようにする。これを面積 2.00  $\text{cm}^2$  の円形に打ち抜く。

## 【0028】

## (b) 負極の作製

負極活物質として人造グラファイト 96.9 重量%、バインダーとしてカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩 1.4 重量% とスチレン-ブタジエン共重合体ラテックス 1.7 重量% を精製水中に分散させてスラリーを調整する。このスラリーを負極集電体となる厚さ 12  $\mu\text{m}$  の銅箔の片面にダイコーターで塗布し、120℃で 3 分間乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形する。このとき、負極の活物質塗布量は 106  $\text{g}/\text{m}^2$ 、活物質嵩密度は 1.35  $\text{g}/\text{cm}^3$  になるようにする。これを面積 2.05  $\text{cm}^2$  の円形に打ち抜く。

## 【0029】

## (c) 簡易電池組立

ポリオレフィン微多孔膜、正極、負極、電解液をアルミニウムおよびステンレス製のセル内に組み込んで、簡易のリチウムイオン電池を作製する。

## 【0030】

## (d) 高温保存特性評価

上記のように組み立てた簡易電池を25℃雰囲気下、3mA（約0.5C）の電流値で電池電圧4.2Vまで充電し、到達後4.2Vを保持するようにして電流値を3mAから絞り始めるという方法で、合計6時間の充電を行う。そして3mAの電流値で電池電圧3.0Vまで放電する。

その後、25℃雰囲気下、6mA（約1.0C）の電流値で電池電圧4.2Vまで充電し、到達後4.2Vを保持するようにして電流値を6mAから絞り始めるという方法で、合計3時間充電を行う。そして6mAの電流値で電池電圧3.0Vまで放電する。このときの放電容量をA（mAh）とする。

次に25℃雰囲気下、6mA（約1.0C）の電流値で電池電圧4.2Vまで充電し、到達後4.2Vを保持するようにして電流値を6mAから絞り始めるという方法で、合計3時間充電を行う。充電状態のセルを60℃雰囲気下で7日間保存する。その後セルを取り出し25℃雰囲気下、6mAの電流値で電池電圧3.0Vまで放電する。このときの放電容量をB（mAh）とする。BのAに対する比率から、容量維持率を高温保存特性として算出する。

## 【0031】

## [実施例1]

表面層の組成がポリプロピレン（密度0.90、粘度平均分子量30万）60重量部、高密度ポリエチレン（密度0.95、粘度平均分子量25万）40重量部、中間層の組成が高密度ポリエチレン（密度0.95、粘度平均分子量25万）100重量部である三層積層フィルム構造のポリオレフィン微多孔膜を作製した。酸化防止剤として各組成に0.3重量部のテトラキスー[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンを混合した。さらに表面層の組成にはゲル化核剤として3重量部のビス(パーエチルベンジリデン)ソルビトールを混合した。各組成はそれぞれ口径25m

m、 $L/D = 48$ の二軸押出機にフィーダーを介して投入した。さらに流動パラフィン（37.78℃における動粘度75.90 cSt）150重量部をサイドフィードでそれぞれの押出機に注入し、200℃、200 rpmの条件で混練し、押出機先端に設置した共押出可能なTダイから押出した後、ただちに25℃に冷却したキャストロールで冷却固化させ、厚さ1.5 mmのシートを成形した。

このシートを同時二軸延伸機で124℃の条件で7×7倍に延伸した後、この延伸フィルムを塩化メチレンに浸漬し、流動パラフィンを抽出除去後乾燥し、120℃で熱処理して、微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表1に示した。

### 【0032】

#### [実施例2]

表面層の組成をポリプロピレン（密度0.90、粘度平均分子量30万）80重量部、高密度ポリエチレン（密度0.95、粘度平均分子量25万）20重量部とした以外は実施例1と同様に微多孔膜を作製した。作製した微多孔膜の物性を表1に示した。

### 【0033】

#### [実施例3]

シートの厚さを0.9 mmとした以外は実施例2と同様に微多孔膜を作製した。作製した微多孔膜の物性を表1に示した。

### 【0034】

#### [実施例4]

シートの厚さを3.0 mmとした以外は実施例2と同様に微多孔膜を作製した。作製した微多孔膜の物性を表1に示した。

### 【0035】

#### [比較例1]

表面層の組成をポリプロピレン（密度0.90、粘度平均分子量30万）20重量部、高密度ポリエチレン（密度0.95、粘度平均分子量25万）80重量部とした以外は実施例1と同様に微多孔膜を作製した。作製した微多孔膜の物性を表1に示すが、十分な高温突刺強度と高温保存特性が得られなかった。

## 【0036】

## [比較例2]

表面層の組成をポリプロピレン（密度0.90、粘度平均分子量30万）40重量部、高密度ポリエチレン（密度0.95、粘度平均分子量25万）60重量部とした以外は実施例1と同様に微多孔膜を作製した。作製した微多孔膜の物性を表1に示すが、十分な高温突刺強度と高温保存特性が得られなかった。

## 【0037】

## [比較例3]

表面層の組成をポリプロピレン（密度0.90、粘度平均分子量30万）80重量部、高密度ポリエチレン（密度0.95、粘度平均分子量25万）20重量部とし、表面層の押出量を増やし中間層の押出量を減らすことにより、ポリエチレンの含有率を下げた以外は実施例1と同様に微多孔膜を作製した。作製した微多孔膜の物性を表1に示すが、十分な透過性が得られず、シャットダウン温度も高くなった。

## 【0038】

## [比較例4]

表面層の組成をポリプロピレン（密度0.90、粘度平均分子量30万）100重量部とした以外は実施例1と同様に微多孔膜を作製した。作製した微多孔膜の物性を表2に示すが、十分な透過性が得られず、シャットダウン温度も高くなった。

## 【0039】

## [比較例5]

表面層の組成を高密度ポリエチレン（密度0.95、粘度平均分子量25万）100重量部とした以外は実施例1と同様に微多孔膜を作製した。作製した微多孔膜の物性を表2に示すが、高温突刺では破膜してしまい、十分な高温保存特性も得られなかった。

## 【0040】

## [比較例6]

中間層の組成をポリプロピレン（密度0.90、粘度平均分子量30万）20

重量部、高密度ポリエチレン（密度 0.95、粘度平均分子量 25 万）80 重量部とした以外は実施例 1 と同様に微多孔膜を作製した。作製した微多孔膜の物性を表 2 に示すが、十分な透過性が得られず、シャットダウン温度も高くなった。

【0041】



【表1】

	表面層組成	PEの割合 (%)	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	透気度 (秒)	高速昇温時の シャットダウン 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	高温突刺強度 ( $\text{N}/\mu\text{m}$ )	高温保存特性 (%)
実施例1	PP/PE =60/40	76	18	534	147	0.007	72.0
実施例2	PP/PE =80/20	68	19	607	148	0.010	73.7
実施例3	PP/PE =80/20	68	12	597	148	0.009	73.4
実施例4	PP/PE =80/20	68	39	612	148	0.010	73.8
比較例1	PP/PE =20/80	92	19	467	145	0.003	68.2
比較例2	PP/PE =40/60	84	19	494	146	0.004	69.5
比較例3	PP/PE =80/20	40	19	1053	151	0.011	73.9

【0042】

【表2】

	表面層組成	PEの割合 (%)	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	透気度 (秒)	シャットダウン 温度( $^{\circ}\text{C}$ )	高温突刺強度 ( $\text{N}/\mu\text{m}$ )	高温保存特性 (%)
比較例4	PP=100	60	20	1165	153	0.013	74.4
比較例5	PE=100	100	18	348	144	破膜	66.8
比較例6	PP/PE =20/80 (中間層)	64	18	1017	150	0.009	72.9

【0043】

【発明の効果】

本発明微多孔膜は、透過性に優れ、シャットダウン温度が低く、高温時の膜強度が高く、高温保存特性にも優れているので、リチウム電池用セパレータに好適である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

高速昇温時のシャットダウン温度の測定装置を示す概略図

【図 2】

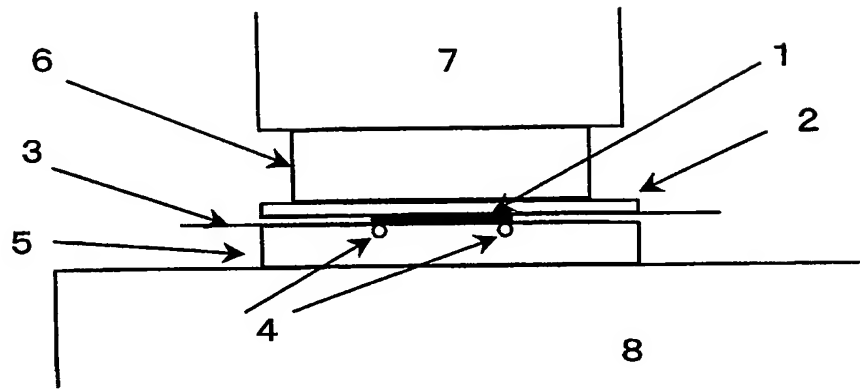
高速昇温時のシャットダウン温度の測定装置のテフロン（登録商標）テープでマスキングしたニッケル箔 A の平面図

【符号の説明】

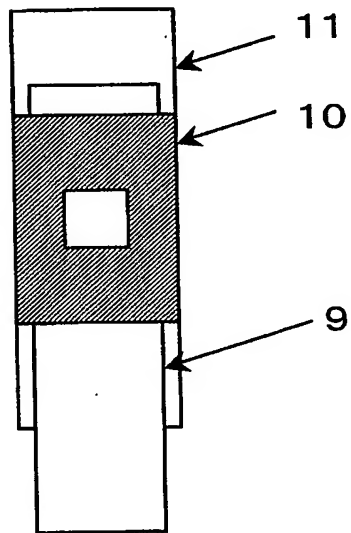
- 1 微多孔膜
- 2 ニッケル箔 A とスライドガラス
- 3 ニッケル箔 B
- 4 熱電対
- 5 セラミックスプレート
- 6 シリコンゴム
- 7 油圧プレス機
- 8 ホットプレート
- 9 ニッケル箔 A
- 10 テフロン（登録商標）テープ
- 11 スライドガラス

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透気性および安全性に優れたポリオレフィン微多孔膜を提供する

【解決手段】 ポリエチレンとポリプロピレンとを必須成分として含み、二層以上の積層フィルムからなるポリオレフィン微多孔膜であって、少なくとも片側の表面層におけるポリプロピレンの混合比率が50重量%を越え95重量%以下であり、膜全体におけるポリエチレンの含有率が50重量%以上95重量%以下であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜

【選択図】 選択図なし

【書類名】	出願人名義変更届 (一般承継)
【提出日】	平成15年10月 7日
【あて先】	特許庁長官 殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2003-101567
【承継人】	
【識別番号】	303046314
【氏名又は名称】	旭化成ケミカルズ株式会社
【代表者】	藤原 健嗣
【提出物件の目録】	
【物件名】	商業登記簿謄本 1
【援用の表示】	平成03年特許願第046654号
【物件名】	承継証明書 1
【援用の表示】	平成03年特許願第046654号

特願 2003-101567

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名

旭化成株式会社

特願 2003-101567

出願人履歴情報

識別番号

[303046314]

1. 変更年月日

2003年 8月20日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

氏名

旭化成ケミカルズ株式会社